

中华人民共和国国家标准

GB 29382—2012

硝磺草酮原药

Mesotrione technical material

2012-12-31 发布

2013-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准的第3章、第5章是强制性的,其余是推荐性的。

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利,本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国农药标准化技术委员会(SAC/TC 133)归口。

本标准负责起草单位:沈阳化工研究院有限公司。

本标准参加起草单位:沈阳科创化学品有限公司、利民化工股份有限公司、江苏长青农化股份有限公司、石家庄市三农化工有限公司、江苏安邦电化有限公司。

本标准主要起草人:侯春青、张雪冰、李东、程春生、张瑞芳、吉玉平、谢月卿、姜育田、陶成斌。

硝 磺 草 酮 原 药

1 范围

本标准规定了硝磺草酮原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和验收期。
本标准适用于由硝磺草酮及其生产中产生的杂质组成的硝磺草酮原药。
注：硝磺草酮及其相关杂质硝基吡啶酮的其他名称、结构式和基本物化参数参见附录 A。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 1601 农药 pH 值的测定方法
GB/T 1604 商品农药验收规则
GB/T 1605—2001 商品农药采样方法
GB 3796 农药包装通则
GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987,MOD)
GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定
GB/T 19138 农药丙酮不溶物测定方法

3 要求

3.1 外观

为浅棕色至黄棕色固体粉末或棕色潮湿固体，无可见的外来物和添加的改性剂。

3.2 技术指标

硝磺草酮原药还应符合表 1 要求。

表 1 硝磺草酮原药控制项目指标

项 目	指 标
硝磺草酮质量分数(以干基计)/%	≥ 95.0
干燥减量/%	≤ 25
硝基吡啶酮质量分数 ^a (以干基计)/(mg/kg)	≤ 2
丙酮不溶物 ^a /%	≤ 0.2
pH 值范围	3.0~6.0
^a 正常生产时，硝基吡啶酮质量分数、丙酮不溶物每 3 个月至少测定一次。	

4 试验方法

安全提示：使用本标准的人员应有实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规的规定。

4.1 一般规定

本标准所用试剂和水在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。检验结果的判定按 GB/T 8170—2008 中的 4.3.3 修约值比较法进行。

4.2 抽样

按 GB/T 1605—2001 中“商品原药采样”方法进行。用随机数表法确定抽样的包装件;最终抽样量应不少于 100 g。

4.3 鉴别试验

红外光谱法——试样与硝磺草酮标样在 $4\,000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围的红外吸收光谱图应没有明显区别。硝磺草酮标样红外光谱图见图 1。

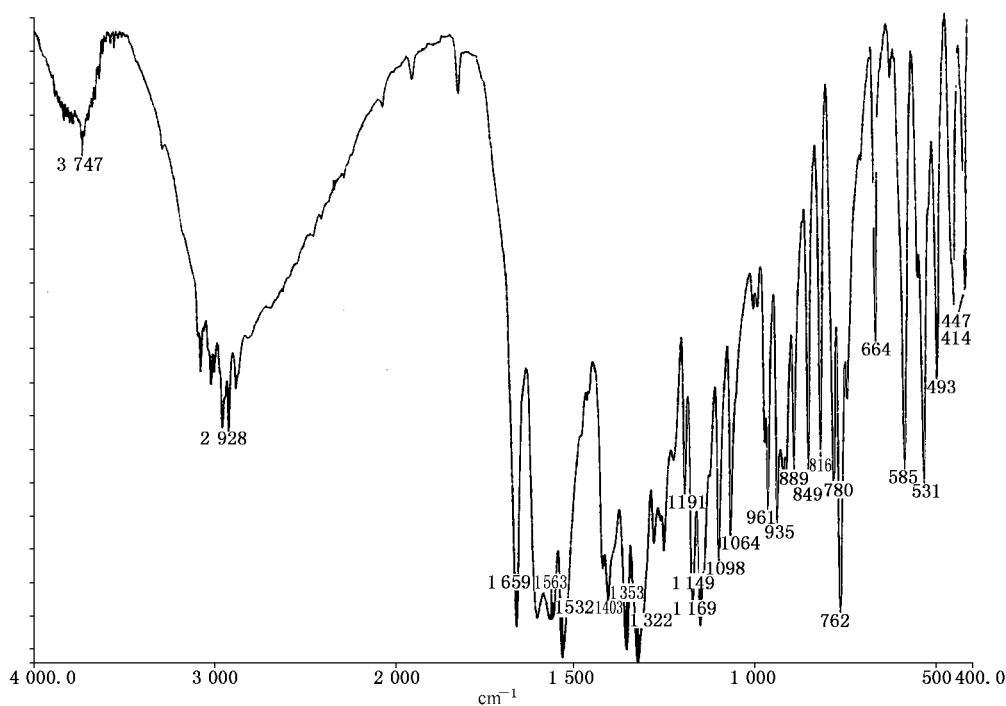


图 1 硝磺草酮标样的红外光谱图

液相色谱法——本鉴别试验可与硝磺草酮质量分数的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液中主色谱峰的保留时间与标样溶液中硝磺草酮的色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

4.4 硝磺草酮质量分数的测定

4.4.1 方法提要

试样经真空干燥后用流动相溶解,以乙腈+水(磷酸调 pH 值至 3)为流动相,使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器,在波长 270 nm 下,对试样中的硝磺草酮进行反相高效液相色谱分离和测定,外标法定量。

4.4.2 试剂和溶液

乙腈:色谱级;

水:新蒸二次蒸馏水;

磷酸;

硝磺草酮标样:已知质量分数, $w \geq 99.0\%$ 。

4.4.3 仪器

高效液相色谱仪:具有可变波长紫外检测器;

色谱数据处理机或色谱工作站;

色谱柱:250 mm×4.6 mm(i. d.)不锈钢柱,内装 C_{18} 、5 μm 填充物(或具等效效果的色谱柱);

过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm ;

微量进样器:50 μL ;

定量进样管:5 μL ;

超声波清洗器。

4.4.4 高效液相色谱操作条件

流动相: Ψ [乙腈:水(磷酸调 pH 值至 3)]=40:60,经滤膜过滤,并进行脱气;

流速:1.0 mL/min;

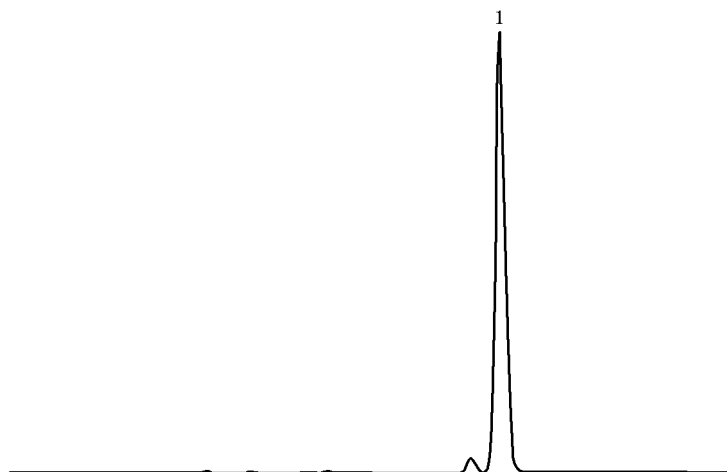
柱温:室温(温差变化应不大于 2 $^{\circ}\text{C}$);

检测波长:270 nm;

进样体积:5 μL ;

保留时间:硝磺草酮约 10.1 min。

上述操作参数是典型的,可根据不同仪器特点,对给定的操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。
典型的硝磺草酮原药高效液相色谱图见图 2。



1——硝磺草酮。

图 2 硝磺草酮原药的高效液相色谱图

4.4.5 测定步骤

4.4.5.1 标样溶液的制备

称取 0.1 g(精确至 0.000 2 g)硝磺草酮标样于 50 mL 容量瓶中,用乙腈定容至刻度,超声波振荡 5 min 使试样溶解,冷却至室温,摇匀。用移液管移取上述溶液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中,用流动相稀释至刻度,摇匀。

4.4.5.2 试样溶液的制备

称取含硝磺草酮 0.1 g(精确至 0.000 2 g)的已干燥过的试样(干燥方法见 4.5.2)于 50 mL 容量瓶中,用乙腈定容至刻度,超声波振荡 5 min 使试样溶解,冷却至室温,摇匀。用移液管移取上述溶液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中,用流动相稀释至刻度,摇匀。

4.4.5.3 测定

在上述操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻两针硝磺草酮峰面积相对变化小于 1.5% 后,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

4.4.5.4 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中硝磺草酮峰面积分别进行平均。试样中硝磺草酮的质量分数按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{A_2 \cdot m_1 \cdot w}{A_1 \cdot m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w_1 —— 试样中硝磺草酮的质量分数,以 % 表示;

A_2 —— 试样溶液中,硝磺草酮峰面积的平均值;

m_1 —— 硝磺草酮标样的质量,单位为克(g);

w —— 硝磺草酮标样的质量分数,以 % 表示;

A_1 —— 标样溶液中,硝磺草酮峰面积的平均值;

m_2 —— 试样的质量,单位为克(g)。

4.4.6 允许差

硝磺草酮质量分数两次平行测定结果之差应不大于 1.5%,取其算术平均值作为测定结果。

4.5 干燥减量的测定

4.5.1 仪器

真空泵;

真空干燥箱:60 °C ± 2 °C,真空表表压: -90 kPa ± 5 kPa。

4.5.2 测定步骤

用已恒重后的称量瓶称取 10 g 试样(准确至 0.01 g),铺平,放入真空干燥箱中。开启真空泵,于 60 °C ± 2 °C,真空表表压 -90 kPa ± 5 kPa 条件下干燥至恒重(约需 1 h),放入干燥器中,冷却至室温,称重。

4.5.3 计算

样品中干燥减量按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{m_0 - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w_2 ——样品中干燥减量的质量分数,以%表示;

m_0 ——称量瓶与试样的质量,单位为克(g);

m_1 ——干燥后称量瓶与试样的质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

4.6 硝基咕吨酮质量分数的测定

4.6.1 方法提要

试样用乙腈溶解,使用液相色谱串联四极杆质谱联用仪,采用MRM方式,对试样中的硝基咕吨酮进行二级质谱检测,根据得到的提取离子色谱图,外标法定量。

4.6.2 试剂和溶液

乙腈:色谱级;

水:新蒸二次蒸馏水;

乙酸铵;

乙酸铵溶液[$c(\text{CH}_3\text{COONH}_4)=5\text{ mmol/L}$]:称取0.375 g(精确至0.000 2 g)乙酸铵于1 L的容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,过滤;

硝磺草酮样品:不含硝基咕吨酮;

硝基咕吨酮标样:已知质量分数, $w \geq 90.0\%$ 。

4.6.3 仪器

高效液相色谱-串联四极杆质谱联用仪;

色谱柱:150 mm×4.6 mm(i.d.)不锈钢柱,内装 C_{18} 、5 μm 填充物(或具等同效果的色谱柱);

过滤器:滤膜孔径约0.22 μm ;

自动进样器:5 μL ;

超声波清洗器。

4.6.4 液相色谱操作条件

流动相: Ψ (乙腈:乙酸铵溶液)=50:50,经滤膜过滤,并进行脱气;

流速:0.5 mL/min,5.5 min~10 min 进质谱;

柱温:40 $^{\circ}\text{C}$;

进样体积:5 μL ;

保留时间:硝基咕吨酮约7.2 min。

4.6.5 质谱操作条件

离子源:APCI(-);

源温:130 $^{\circ}\text{C}$;

脱溶剂气温度:550 $^{\circ}\text{C}$;

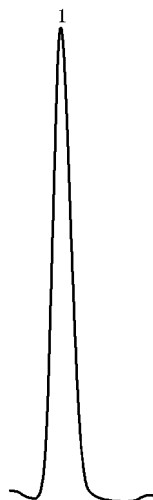
锥孔电压:20 V;

碰撞气体:氩气;

碰撞能量:30 V;

扫描方式:MRM,母离子 344;子离子 207;

上述操作参数是典型的,可根据不同仪器型号,对给定的操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。
典型的硝磺草酮原药提取离子色谱图见图 3。



1——硝基咕吨酮。

图 3 硝磺草酮原药中硝基咕吨酮的液质提取离子色谱图

4.6.6 测定步骤

4.6.6.1 工作标样的制备

标样溶液的制备:称取 0.01 g(精确至 0.000 2 g)硝基咕吨酮标样于 100 mL 容量瓶中,用乙腈定容至刻度,超声波振荡 5 min 使试样溶解,冷却至室温,摇匀(溶液 1)。用移液管移取溶液 1 mL 于 10 mL 容量瓶中,用乙腈稀释至刻度,摇匀(溶液 2)。再用移液管移取溶液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中,用乙腈稀释至刻度,摇匀(溶液 3)。

称取 0.5 g(精确至 0.000 2 g)不含硝基咕吨酮的硝磺草酮样品于 10 mL 具塞小瓶中,用移液管加入 5 mL 溶液 3,超声震荡 5 min 使试样溶解,冷却至室温,摇匀,过滤得到标样溶液。

4.6.6.2 试样溶液的制备

称取 0.5 g(精确至 0.000 2 g)硝磺草酮的试样于 10 mL 具塞小瓶中,用移液管加入 5 mL 乙腈,超声震荡 5 min 使试样溶解,冷却至室温,摇匀,过滤。

4.6.6.3 测定

在上述操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,直至提取离子色谱图相邻两针硝基咕吨酮峰面积相对变化小于 30%后,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

4.6.6.4 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中硝基咕吨酮峰峰面积分别进行平均。试样中

硝基咕吨酮峰的质量分数按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{A_2 \cdot m_1 \cdot w}{2\,000 A_1 \cdot m_2} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- w_3 —— 试样中硝基咕吨酮峰的质量分数,以 mg/kg 表示;
- A_2 —— 试样溶液中,硝基咕吨酮峰面积的平均值;
- m_1 —— 硝基咕吨酮标样的质量,单位为克(g);
- w —— 硝基咕吨酮标样的质量分数,以 %表示;
- 2 000 —— 稀释倍数;
- A_1 —— 标样溶液中,硝基咕吨酮峰面积的平均值;
- m_2 —— 试样的质量,单位为克(g)。

4.6.7 允许差

硝基咕吨酮质量分数两次平行测定结果相对偏差应不大于 30%,取其算术平均值作为测定结果。

4.7 pH 值的测定

按 GB/T 1601 进行。

4.8 丙酮不溶物的测定

称取 5 g(精确至 0.01 g)试样,按 GB/T 19138 测定丙酮不溶物。

4.9 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 的规定。

5 标志、标签、包装、贮运、安全和验收期

5.1 标志、标签、包装

硝磺草酮原药的标志、标签和包装应符合 GB 3796 的规定。硝磺草酮原药用衬塑铁桶装,每桶净含量一般为 50 kg 或 100 kg。每桶中装入的原药量应不超过容积的 1/2,也可根据用户要求或订货协议采用其他形式的包装,但需符合 GB 3796 的规定,每桶中装入的原药量应不超过容积的 1/2。

5.2 贮运

硝磺草酮原药包装件应贮存在通风、干燥的库房中。贮运时,严防潮湿和日晒,贮运温度应不高于 45℃,不得与食物、种子、饲料混放,避免与皮肤、眼睛接触,防止由口鼻吸入。

5.3 安全

本品属低毒性除草剂。使用本品时要戴防护镜和胶皮手套穿必要的防护衣物。施药后应用肥皂和清水冲洗。误服者应立即送医院对症治疗。

5.4 验收期

硝磺草酮原药的验收期为 1 个月。从交货之日起,在 1 个月内完成产品的质量验收,其各项指标均应符合标准要求。

附 录 A (资料性附录)

硝磺草酮及其相关杂质硝基咕吨酮的其他名称、结构式和基本物化参数

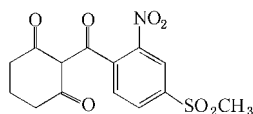
本产品有效成分硝磺草酮的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称:mesotrione

CAS 登录号:104206-82-8

化学名称:2-(4-甲磺酰基-2-硝基苯甲酰基)环己烷-1,3-二酮

结构式:



实验式: $C_{14}H_{13}NO_7S$

相对分子质量:339.3

生物活性:除草

熔点:148.7 °C~152.5 °C

溶解度(20 °C):水中 0.16 mg/L;二甲苯中 1.4 g/L,甲苯中 2.7 g/L,甲醇中 3.6 g/L,丙酮中 76.4 g/L,二氯甲烷中 82.7 g/L,乙腈中 96.1 g/L。

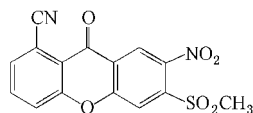
稳定性:在 pH 5~9 的水中稳定,原药在 54 °C 贮存 14 d 性质稳定。

本产品中杂质硝基咕吨酮的名称、结构式和基本物化参数如下：

通用名称:硝基咕吨酮

化学名称:1-氰基-6-(甲磺酰基)-7-硝基-9H-咕吨-9-酮

结构式:



实验式: $C_{15}H_8N_2O_6S$

相对分子质量:344.0

溶解度:乙腈中 10 mg/100 mL;二甲亚砜中 >1 mg/mL

稳定性:120 °C 以上分解。